

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-159882

(43)公開日 平成5年(1993)6月25日

(51)IntCl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/26				
G 0 9 F 9/30	3 6 5 B	7926-5G		
H 0 5 B 33/10				
// H 0 1 B 1/02	C	7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数5(全10頁)

(21)出願番号	特願平3-320776
(22)出願日	平成3年(1991)12月4日

(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(72)発明者	中村 浩昭 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
(72)発明者	楠本 正 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
(74)代理人	弁理士 中村 静男

(54)【発明の名称】 電子注入性電極の製造方法およびこの方法を用いた有機EL素子の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 アルカリ金属を含有する化学的安定性の高い電子注入性電極をその組成を容易に制御しつつ製造する方法と、発光効率が向上した均一発光の有機EL素子を容易に得られる有機EL素子の製造方法を提供する。

【構成】 Li合金及び/又はLi化合物をLi用蒸着源とし、他に短周期律表のIb族、IIa族、IIb族、IIIa族、IIIb族、IVa族、IVb族、Va族、Vb族、VIa族、VIb族、VIIb族及びVIII族のいずれかの族に属する少なくとも1種の第2金属を第2蒸着源とする多元蒸着法により、Li用蒸着源から実質的にLiのみを、又第2蒸着源から第2金属を蒸着させて、Li含有膜からなる電子注入性電極を得る。有機EL素子の製造方法では、互いに対向する2つの電極の間に少なくとも有機発光材料が介在してなる有機EL素子を製造するにあたって、2つの電極のうちの一方の電極を、上述した電子注入性電極の製造方法に基づいて得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】Li合金および/またはLi化合物をLi用蒸着源とし、他に短周期律表のIb族、IIa族、IIb族、IIIa族、IIIb族、IVa族、IVb族、Va族、Vb族、VIa族、VIb族、VIIb族、およびVIII族のいずれかの族に属する少なくとも1種の第2金属を第2蒸着源とする多元蒸着法により、前記Li用蒸着源から実質的にLiのみを、そして前記第2蒸着源から前記第2金属を蒸着させて、Li含有膜からなる電極を得ることを特徴とする電子注入性電極の製造方法。

【請求項2】第2金属が4.0eV以上の仕事関数を有する、請求項1に記載の電子注入性電極の製造方法。

【請求項3】互いに対向する2つの電極の間に少なくとも有機発光材料が介在してなる有機EL素子を製造するにあたり、

Li合金および/またはLi化合物をLi用蒸着源とし、他に短周期律表のIb族、IIa族、IIb族、IIIa族、IIIb族、IVa族、IVb族、Va族、Vb族、VIa族、VIb族、VIIb族、およびVIII族のいずれかの族に属する少なくとも1種の第2金属を第2蒸着源とする多元蒸着法により、前記Li用蒸着源から実質的にLiのみを、そして前記第2蒸着源から前記第2金属を蒸着させてLi含有膜を成膜することにより、前記2つの電極のうちの一方の電極を形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項4】第2金属が4.0eV以上の仕事関数を有する、請求項3に記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項5】Li化合物としてLiAl化合物を用いる、請求項3または請求項4に記載の有機EL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【従来の技術】本発明は、電子注入性電極の製造方法および、電子注入性電極を備えた有機EL素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】陰極から直接または電子注入層を介して有機発光材料へ注入された電子と、陽極から直接または正孔注入層を介して有機発光材料へ注入された正孔とが発光層内で再結合するときに生じる発光を利用する有機EL素子等では、陰極として電子注入性電極が好ましく利用されている。電子注入性電極、特に有機EL素子に用いる電子注入性電極としては、n型Si表面をSiO₂でカバーしたものやAl表面をAl₂O₃でカバーしたもの等のようなトンネル注入電極も知られているが（米国特許第3,710,167号明細書）、一般には、発光層への電子注入効率を高めて発光効率を向上させることを目的として、仕事関数の小さい電気伝導性の金属、合金、金属間化合物等からなるものが多用されている。

【0003】例えば、米国特許第4,539,507号明細書には陰極にInを用いた有機EL素子が開示されている。また、欧州特許第0278757号明細書や特開平3-231970号公報には、陰極としてMg系電極を用いた有機EL素子が開示されている。すなわち、欧州特許第0278757号明細書には、アルカリ金属以外の複数の金属を含有する層からなり、かつこれらの金属のうちの少なくとも1種の金属の仕事関数が4eV以下である層からなる陰極（例えばAg、In、Sn、Sb、Te、MnのいずれかとMgとからなるMg系電極）を用いた有機EL素子が開示されており、特開平3-231970号公報にはMg-In合金を陰極に用いた有機EL素子が開示されている。

【0004】ところで、仕事関数の小ささという点からすれば、Inや上記Mg系化合物よりもアルカリ金属の方が好ましいものであり、実際に、米国特許第3,173,050号明細書や同第3,382,394号明細書には、アルカリ金属、例えばNa-K合金を陰極に用いた有機EL素子が開示されている。これらの明細書に開示されている素子は、量子効率が高い（RCA Review vol.30, P322）という点では好ましいものであるが、アルカリ金属やアルカリ金属同士の合金は活性が高く化学的に不安定であるという難点を有しているため、陰極の化学的安定性という点ではInや上記Mg系化合物よりも劣る。

【0005】このため、仕事関数が小さいというアルカリ金属の利点を活かしつつ、化学的に不安定であるというアルカリ金属の難点を解消した電子注入性電極の研究・開発も進められている。例えば、特開昭60-165770号公報には、反応性蒸着法で成膜（Li₃Nを蒸着源として用いて窒素ガス雰囲気中で成膜）した窒化リチウム薄膜からなる電子注入性電極を用いた有機EL素子が開示されている。また、特開昭60-165771号公報には、Al-Li合金またはMg-Li合金を蒸着源として用いた直接蒸着法により成膜したAl-Li合金またはMg-Li合金からなる電子注入性電極を用いた有機EL素子が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】特開昭60-165770号公報や特開昭60-165771号公報に開示されている有機EL素子の電子注入性電極は、アルカリ金属を用いた仕事関数の小さい電極であり、かつ化学的安定性を向上させた電極ではあるが、これらの公報に開示されている反応性蒸着法および直接蒸着法により電子注入性電極を製造した場合には、蒸着膜（電子注入性電極）の組成の制御がしづらいという難点がある。また有機EL素子においては、電子注入性電極の緻密さが低かったり、この電子注入性電極の下地となる層（発光層または電子注入層）と当該電極との付着性が低かったりすると、均一な発光が得られないという問題が生じる。例

(3)

3

えば前記特開平3-231970号公報に開示されている有機EL素子では、Mg系電極(Mg-In合金)と発光層との付着性が低いために、ドーナツ状の発光を呈する。

【0007】したがって本発明の第1の目的は、アルカリ金属を含有する化学的安定性の高い電子注入性電極を当該電極の組成を容易に制御しつつ製造することが可能な、電子注入性電極の製造方法を提供することにある。また本発明の第2の目的は、発光効率が向上した均一発光の有機EL素子を容易に得ることが可能な、有機EL素子の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記第1の目的を達成する本発明の電子注入性電極の製造方法は、Li合金および/またはLi化合物をLi用蒸着源とし、他に短周期律表のIb族、IIa族、IIb族、IIIa族、IIIb族、IVa族、IVb族、Va族、Vb族、VIa族、VIb族、VIIb族、およびVIII族のいずれかの族に属する少なくとも1種の第2金属を第2蒸着源とする多元蒸着法により、前記Li用蒸着源から実質的にLiのみを、そして前記第2蒸着源から前記第2金属を蒸着させて、Li含有膜からなる電極を得ることを特徴とするものである。

【0009】また、上記第2の目的を達成する本発明の有機EL素子の製造方法は、互いに対向する2つの電極の間に少なくとも有機発光材料が介在してなる有機EL素子を製造するにあたって、Li合金および/またはLi化合物をLi用蒸着源とし、他に短周期律表のIb族、IIa族、IIb族、IIIa族、IIIb族、IVa族、IVb族、Va族、Vb族、VIa族、VIb族、VIIb族、およびVIII族のいずれかの族に属する少なくとも1種の第2金属を第2蒸着源とする多元蒸着法により、前記Li用蒸着源から実質的にLiのみを、そして前記第2蒸着源から前記第2金属を蒸着させてLi含有膜を成膜することにより、前記2つの電極のうち一方の電極を形成することを特徴とするものである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。まず本発明の電子注入性電極の製造方法(以下、方法Iということがある)について説明すると、この方法Iでは、上述したようにLi合金および/またはLi化合物をLi用蒸着源とし、他に短周期律表のIb族、IIa族、IIb族、IIIa族、IIIb族、IVa族、IVb族、Va族、Vb族、VIa族、VIb族、VIIb族、およびVIII族のいずれかの族に属する少なくとも1種の第2金属を第2蒸着源として用いる。

【0011】Li用蒸着源として用いられる上記Li合金は、Liを含有する合金であれば他に制限はないが、Liとアルカリ金属以外の金属との合金が好ましい。具体例としてはLi-Mg、Li-Zn、Li-Yb等を挙げることができるが、蒸着源としての安定性の点から、Liと仕事関数が4.0eV以上の金属とを含有す

4

る合金が特に好ましい。Liと仕事関数が4.0eV以上の金属との2元合金の具体例としてはLi-Mn、Li-Pb、Li-Pt、Li-Si、Li-Se、Li-Re、Li-Sb、Li-Sn、Li-Te、Li-Tl、Li-In、Li-Hg、Li-Fe、Li-Cu、Li-Nb等の合金が挙げられる。また、Liと仕事関数が4.0eV以上の金属とを含有する3元合金を用いることもでき、具体例としてはLi-Al-Zn、Li-Ag-Cr等が挙げられる。3元合金の場合には、Li以外の2種の金属の少なくとも一方が仕事関数4.0eV以上の金属であることが好ましい。

【0012】これらの合金におけるLiの含有量は、5~90原子%であることが好ましい。Liの含有量が5原子%未満では所定量のLiを蒸着させるのに多量の合金(蒸着源)を必要とするので、実用には適さない。また、Liの含有量が90原子%を超えると合金の反応性が大きくなり、空気に触れただけでもかなり酸化してしまうので、実用には適さない。

【0013】方法Iにおいては上記Li合金の他に、または上記Li合金とともに、Li化合物をLi用蒸着源として用いることができる。このLi化合物の具体例としては、LiAl、LiTl、Li₄Sn、Li₂Zn₃等の金属間化合物や、Li₃N、Li₂CO₃、Li(CH₃)、LiBrO₃、Li₃PO₄、Li(CH=CH₂)、Li(I-C₃H₇)等の無機または有機Li化合物が挙げられる。

【0014】本発明の方法IでLi用蒸着源と共に用いられる第2蒸着源は、上述の如く短周期律表のIb族、IIa族、IIb族、IIIa族、IIIb族、IVa族、IVb族、Va族、Vb族、VIa族、VIb族、VIIb族、およびVIII族のいずれかの族に属する少なくとも1種の第2金属である。ここで第2金属とは、Liと合金を形成する金属や、Liと化合物を形成する金属を意味する。具体例としては、Cu、Ag、Au(以上Ib族)、Mg(以上IIa族)、Zn、Hg(以上IIb族)、Al、In、Tl(以上IIIa族)、Y、Yb(以上IIIb族)、Si、Sn、Pb(以上IVa族)、Ti、Zr(以上IVb族)、Sb、Bi(以上Va族)、Nb、Ta(以上Vb族)、Se、Te、(以上VIb族)、Mn、Re(以上VIIb族)、Fe、Pt(以上VIII族)が挙げられる。これらの中でも特に好ましい金属は、仕事関数4.0eV以上の金属であり、具体例としてはCu、Ag、Au、Hg、Al、In、Pt、Sn、Pb、Sb、Nb、Mn、Re、Fe、Pt等が挙げられる。

【0015】本発明の方法Iにおいては、Li用蒸着源と第2蒸着源とを用いた多元蒸着により前記Li用蒸着源から実質的にLiのみを、そして前記第2蒸着源から上述した第2金属を蒸着させて、電子注入性電極としてのLi含有膜を成膜する。

50

5

【0016】上記Li用蒸着源から実質的にLiのみを蒸着させる方法は、蒸着源を加熱して蒸気を基板上で凝結させる方法であれば特に制限されないが、好ましい方法として抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、高周波誘導加熱法、分子線エビタキシー法、ホットウォール蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法等の真空蒸着法が挙げられる。ただし、Li用蒸着源の加熱温度は、Li用蒸着源からLiのみが蒸着する温度にする。Li以外の成分をも蒸着する温度まで加熱すると、得られる電子注入性電極の組成の制御ができなくなるため好ましくない。

【0017】Li用蒸着源の加熱温度の上限は、Li用蒸着源としてLi合金またはLiを含有する金属間化合物を用いた場合には、このLi用蒸着源中に含まれるLi以外の金属の蒸発が実質的に起き始める直前の温度である。この温度は蒸着時の雰囲気圧により異なるが、例えばLi用蒸着源としてLi-Nbを用いた場合（雰囲気圧： 4×10^{-4} Pa）の加熱温度の上限は約2400℃以下であり、LiAlを用いた場合（雰囲気圧： 4×10^{-4} Pa）は約1300℃以下である。また、Li用蒸着源として前記の無機または有機Li化合物を用いた場合には、Li用蒸着源の加熱温度の上限は特に限定されるものではないが、一般にはその化合物の熱分解温度まで加熱すれば十分である。この場合、化合物を形成するLi以外の元素も熱分解により蒸発することになるが、蒸着されずにポンプに引かれてしまうため、Li以外の元素の蒸着は実質的に生じない。例えば、Li用蒸着源としてLi₃Nを用いた場合、Li₃Nは845℃で分解する（1気圧の場合）ので、845℃まで加熱すれば十分である。なお、Li用蒸着源の加熱温度の下限は、上述したいずれの方法を適用した場合でも500℃以上、好ましくは600℃以上である。500℃未満ではLiの蒸発が実質的に起こらないため（Liの蒸気圧が低すぎるため）好ましくない。

【0018】一方、第2蒸着源から第2金属を蒸着させる方法は、金属を蒸着する方法であれば特に限定されるものではなく、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、高周波誘導加熱法、分子線エビタキシー法、ホットウォール蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法等の真空蒸着法や、2極スパッタ法、2極マグネトロンスパッタ法、3極および4極プラズマスパッタ法、イオンビームスパッタ法等のスパッタ法を適用することができるが、特に真空蒸着法を用いるのが好ましい。

【0019】前記Liの蒸着速度と前記第2金属の蒸着速度とは、本発明の方法Iにより得られる電子注入性電極の組成（原子数比）がLiの蒸着速度と第2金属の蒸着速度との比より算出される値に実質的に一致することから、目的とする電子注入性電極の組成（原子数比）に応じて適宜選択される。換言すれば、Liの蒸着速度と

(4)

6

第2金属の蒸着速度とを適宜設定することにより、得られる電子注入性電極の組成を容易に制御することができる。

【0020】本発明の方法Iにより得られる電子注入性電極は、Liと少なくとも1種の第2金属とからなるLi含有膜であるため、Li単体からなる電子注入性電極よりも化学的安定性が高い。電子注入性電極中のLiの含有量は5～90原子%であることが好ましい。その理由は、5%未満では仕事関数が小さいというLiの利点が電極に殆ど反映されず、90%を超えると電極の化学的反応性が大きくなり過ぎて空気に触れただけでかなり酸化してしまうからである。

【0021】次に、本発明の有機EL素子の製造方法（以下、方法IIということがある）について説明すると、この方法IIでは、前述したように、互に対向する2つの電極の間に少なくとも有機発光材料が介在してなる有機EL素子を製造するにあたって、Li合金および/またはLi化合物をLi用蒸着源とし、他に短周期律表のIb族、IIa族、IIb族、IIIa族、IIIb族、IVa族、IVb族、Va族、Vb族、VIa族、VIb族、VIIb族、およびVIII族のいずれかの族に属する少なくとも1種の第2金属を第2蒸着源とする多元蒸着法により、前記Li用蒸着源から実質的にLiのみを、そして前記第2蒸着源から前記第2金属を蒸着させてLi含有膜を成膜することにより、前記2つの電極のうちの一方の電極を形成する。すなわち本発明の方法IIでは、有機EL素子を構成する2つの電極のうちの一方の電極（陰極）を、前述した本発明の方法Iにより形成する。

【0022】有機EL素子の構成としては、①陽極/発光層/陰極、②陽極/正孔注入層/発光層/陰極、③陽極/発光層/電子注入層/陰極、④陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極、などがあるが、本発明の方法IIは、いかなる構成の有機EL素子を製造する場合にも適用することができる。また、本発明の方法IIにより有機EL素子を製造する場合、陰極以外の材料および陰極以外の形成方法は特に限定されるものではなく、種々の材料を用いて種々の方法により形成することができる。

【0023】例えば、発光層の材料として使用可能な有機化合物としては、特に限定はないが、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチルベン系化合物等を挙げることができる。

【0024】具体的に化合物名を示せば、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものが挙げられる。その代表例としては、2,5-ビス（5,7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル）-1,3,4-チアジアゾール、4,4'-ビス（5,7-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル）スチルベン、4,4'-ビス〔5,7-ジ-（2-メチル-2-ブチ

(5)

7

ル) - 2-ベンゾオキサゾリル] スチルベン、2, 5-ビス (5, 7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル) チオフェン、2, 5-ビス [5- α , α -ジメチルベンジル-2-ベンゾオキサゾリル] チオフェン、2, 5-ビス [5, 7-ジ- (2-メチル-2-ブチル) -2-ベンゾオキサゾリル] -3, 4-ジフェニルチオフェン、2, 5-ビス (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) チオフェン、4, 4'-ビス (2-ベンゾオキサゾリル) ビフェニル、5-メチル-2- [2- [4- (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) フェニル] ビニル] ベンゾオキサゾール、2- [2- (4-クロロフェニル) ビニル] ナフト [1, 2-*d*] オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2, 2'- (p-フェニレンジビニレン) -ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2- [2- [4- (2-ベンゾイミダゾリル) フェニル] ビニル] ベンゾイミダゾール、2- [2- (4-カルボキシフェニル) ビニル] ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤が挙げられる。さらに、他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ 1971, 628~637 頁および 640 頁に列挙されている。

【0025】前記キレート化オキシノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス (8-キノリノール) アルミニウム、ビス (8-キノリノール) マグネシウム、ビス (ベンゾ [f] -8-キノリノール) 亜鉛、ビス (2-メチル-8-キノリノラート) アルミニウムオキシド、トリス (8-キノリノール) インジウム、トリス (5-メチル-8-キノリノール) アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス (5-クロロ-8-キノリノール) ガリウム、ビス (5-クロロ-8-キノリノール) カルシウム、ポリ [亜鉛 (II) -ビス (8-ヒドロキシ-5-キノリノニル) メタン] 等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエピトリジオン等が挙げられる。

【0026】また、前記スチルベン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1, 4-ビス (2-メチルスチリル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-メチルスチリル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-メチルスチリル) ベンゼン、ジスチルベンゼン、1, 4-ビス (2-エチルスチリル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-エチルスチリル) ベンゼン、1, 4-ビス (2-メチルスチリル) -2-メチルベンゼン、1, 4-ビス (2-メチルスチリル) -2-エチルベンゼン等が挙げられる。

【0027】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチルピラジン誘導体も発光層の材料

8

として用いることができる。その代表例としては、2, 5-ビス (4-メチルスチリル) ピラジン、2, 5-ビス (4-エチルスチリル) ピラジン、2, 5-ビス [2- (1-ナフチル) ビニル] ピラジン、2, 5-ビス (4-メトキシスチリル) ピラジン、2, 5-ビス [2- (4-ビフェニル) ビニル] ピラジン、2, 5-ビス [2- (1-ピレニル) ビニル] ピラジン等が挙げられる。その他のものとして、例えば欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることもできる。

【0028】さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、およびスチルベン系化合物等以外に、例えば12-フタロペリノン (J. Appl. Phys., 第27巻, L713 (1988年))、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン (以上, Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799 (1990年))、ナフタルイミド誘導体 (特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体 (特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体 (特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体 (特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体 (特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体 (特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体 (特開平2-296891号公報)、スチルルアミン誘導体 (Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799 (1990年))、クマリン系化合物 (特開平2-191694号公報)、国際公開公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982 (1991) に記載されているような高分子化合物等も、発光層の材料として用いることができる。

【0029】本発明では、特に発光層の材料として、芳香族ジメチリデン系化合物 (欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの) を用いることが好ましい。具体例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン、4, 4'-フェニレンジメチリデン、2, 5-キシリレンジメチリデン、2, 6-ナフチレンジメチリデン、1, 4-ビフェニレンジメチリデン、1, 4-p-テレフェニレンジメチリデン、9, 10-アントラセンジイルジメチリデン、4, 4'- (2, 2-ジ-*t*-ブチルフェニル) ビフェニル (以下、DTBPVB i と略記する)、4, 4'- (2, 2-ジフェニル) ビフェニル (以下、DPVB i と略記する) 等、およびそれらの誘導体が挙げられる。

【0030】上記材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子

9

堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。また、特開昭57-51781号公報等の開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

【0031】このようにして形成される発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm～5μmの範囲が好ましい。有機EL素子における発光層は、電界印加時に、陽極または正孔注入層から正孔を注入することができ、かつ陰極または電子注入層から電子を注入することができる注入機能、注入された電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能等を有している。なお、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさとの間には違いがあっても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方を移動させることが好ましい。

【0032】陽極の材料としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としてはAu等の金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnO等の誘電性透明材料が挙げられる。陽極は、蒸着法やスパッタ法等の方法で上記材料の薄膜を形成することにより作製することができる。発光層からの発光を陽極より取り出す場合、陽極の透過率は10%より大きいことが望ましい。また、陽極のシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選択される。

【0033】必要に応じて設けられる正孔注入層の材料としては、従来より光導伝材料の正孔注入材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。正孔注入層の材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物あるいは無機物のどちらでもよい。

【0034】具体例としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許第3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリーラルカン誘導体（米国特許第3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-

(6)

10

17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリーラルアミン誘導体（米国特許第3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,961号明細書、同第4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3,526,501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号明細書等開示のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4,950,950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

【0035】正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭6

11

3-2956965号公報等に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0036】上記ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン銅(II)、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン亜鉛(II)、5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H,23H-ポルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニクロリド、フタロシアニン(無金属)、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、Mgフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等があげられる。

【0037】また、前記芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の代表例としては、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフエニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(以下、TPDAと略記する)、2,2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラ-*p*-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル、1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフエニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N,N,N-トリ(*p*-トリル)アミン、4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N,N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール等が挙げられる。また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物も、正孔注入層の材料として使用することができる。

(7)

12

【0038】正孔注入層は、上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層としての膜厚は特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この正孔注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複層構造からなる複層構造であってもよい。

【0039】必要に応じて設けられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0040】具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同63-104061号公報等に開示されているアントラキノジメタン誘導体、Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No. 3 (1988) p. 681等に記載されているジフェニルキノ誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンベリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、Japanese Journal of Applied Physics, 27, L 269 (1988)、特開昭60-69657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報等に開示されているフレオレニリデンメタン誘導体、特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報等に開示されているアントラキノジメタン誘導体およびアントロン誘導体、Appl. Phys. Lett., 55, 15, 1489や前述の第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報に開示されている一連の電子伝達性化合物等が挙げられる。なお、特開昭59-194393号公報では前記電子伝達性化合物を発光層の材料として開示しているが、本発明者らの検討によれば、電子注入層の材料としても用いることができることが明らかとなった。

【0041】また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、具体的にはトリス(8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム等や、これらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、またはPbに置き代わった金属錯体等も電子注入層の材料として用いることができる。その他に、メタルフリーあるいはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基、スルホン基等で置換されているものも望ましい。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子注入層の材料として用いることができる。

【0042】電子注入層は、上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することが

13

できる。電子注入層としての膜厚は特に制限されないが、通常は5 nm～5 μmである。この電子注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0043】なお正孔注入層の材料としては、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物からなる正孔注入輸送材料を用いることもでき、電子注入層の材料としては、n型-Si、n型-SiC等の無機化合物からなる電子注入輸送材料を用いることもできる。正孔注入層用の無機材料および電子注入層用の無機材料の具体例としては、国際公開公報WO90/05998に開示されている無機半導体が挙げられる。

【0044】以上例示した材料および方法により発光層、陽極、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、前述した方法Iにより陰極を形成する本発明の方法IIは、前述したようにいかなる構成の有機EL素子を製造する場合にも適用することができるが、以下に、基板上に陽極/正孔注入層/発光層/陰極が設けられた有機EL素子を本発明の方法IIに基づいて製造する場合の一例を簡単に説明する。

【0045】まず適当な基板上に、陽極材料からなる薄膜を1 μm以下、好ましくは10～200 nmの範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して、陽極を作製する。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物（正孔注入層の材料）、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度50～450℃、真空度 10^{-5} ～ 10^{-3} Pa、蒸着速度0.01～50 nm/sec、基板温度-50～300℃、膜厚5 nm～5 μmの範囲で適宜選択することが好ましい。

【0046】次に発光層を形成した後、この発光層上に方法Iに基づいてLiと少なくとも1種の第2金属とを多元蒸着して、陰極としてのLi含有膜を形成する。これにより目的とする有機EL素子が得られる。Liと少なくとも1種の第2金属とを共に真空蒸着法により多元蒸着して陰極を形成する場合の蒸着条件は、使用する化合物（陰極の材料）等により異なるが、一般に蒸着源温度100～5000℃、真空度 1×10^{-2} Pa以下、蒸着速度0.001～100 nm/秒、基板温度-200～500℃の範囲で適宜選択することが好ましい。なお、この有機EL素子の製造においては、製造順を逆にして、基板上に陰極/発光層/正孔注入層/陽極の順に製造することも可能である。

(8)

14

【0047】このようにして得られた有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして5～40 Vの電圧を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が-の極性になったときにのみ均一な発光が観測される。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0048】本発明の方法IIに基づいて有機EL素子を製造した場合、仕事関数の小さい陰極をこの陰極の組成を容易に制御しつつ設けることができるため、発光効率が向上した有機EL素子を容易に得ることができる。また同時に、方法Iにより得られるLi含有膜（陰極）は発光層あるいは電子注入層との付着性がよく、かつ緻密な膜であるため、均一発光の有機EL素子を容易に得ることができる。

【0049】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1

25×75×1.1 mmのサイズガラス基板上にITO膜（陽極に相当）を100 nmの厚さで成膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板をイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した後、純水で30分間洗浄し、最後に再びイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した。洗浄後の透明支持基板を市販の真空蒸着装置〔日本真空技術（株）製〕の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートにN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン（以下、TPDAという）を200 mg入れ、また別のモリブデン製抵抗加熱ポートに4,4'-(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル（以下、DPVBiという）を200 mg入れて、真空チャンバー内を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

【0050】その後、TPDAを入れた前記抵抗加熱ポートを215～220℃まで加熱して、TPDAを蒸着速度0.1～0.3 nm/secで透明支持基板のITO膜上に堆積させて、膜厚60 nmの正孔注入層を成膜した。このときの基板温度は室温であった。これを真空チャンバーから取り出すことなく、DPVBiを入れた前述のモリブデン製抵抗加熱ポートを250℃に加熱し、DPVBiを0.1～0.2 nm/secの蒸着速度で正孔注入層上に堆積させて、膜厚60 nmの発光層を成膜した。このときの基板温度も室温であった。

【0051】次に、真空チャンバー内の真空を一旦破って、蒸着装置に備えられているマスク自動交換機構により電極用マスクを付け、モリブデン製抵抗加熱ポートにLi用蒸着源として市販のLiAl化合物を入れるとともにタングステン製バスケットに第2蒸着源（第2金属）としてAlを1 g入れた後、真空チャンバー内を2

(9)

15

$\times 10^{-4}$ Paまで減圧した。減圧後、Alを入れたタングステン製バスケットに通電して0.2 nm/secの蒸着速度でAlを発光層上に蒸着させ、同時に、LiAl化合物を入れたモリブデン製バスケットに通電してLiAl化合物を800℃に加熱することにより0.15 nm/secの蒸着速度でLiを発光層上に蒸着させて、膜厚150 nmのLiAl膜からなる電子注入性電極（陰極）を得た。このようにガラス基板上にITO膜（陽極）、正孔注入層、発光層、および電子注入性電極（陰極）を設けたことにより、有機EL素子が得られた。

【0052】このようにして得られた有機EL素子における電子注入性電極（陰極）の組成をX線光電子分光法（XPS）により分析したところ、この電極はLiとAlの混合金属からなり、Liの割合は36原子%であることが確認された。そして、このLiの割合は、LiとAlそれぞれの蒸着速度の比（0.15 : 0.2 = 3 : 4）から算出した値に実質的に一致した。

【0053】また、得られた有機EL素子の電子注入性電極（陰極）を-の極性に、陽極（ITO膜）を+の極性にして12.5 Vの直流電圧（電流密度：56 mA/cm²）を印加したところ、400 cd/m²の青色発光が観測された。このときの電力変換効率は0.18 lm/Wであり、高効率であった。そして、発光中の素子を肉眼と拡大鏡とで目視観察したところ、発光しない点（ダークスポット）は認められず素子全体がむらなく発光しており、均一発光であることが確認された。

【0054】実施例2

まず、発光層の材料として4,4'-(2,2-ジテールチルフェニルビニル)ジフェニル（以下、DTBPVB iという）を用い、このDTBPVB iの蒸着時のモリブデン製抵抗加熱ボートの温度を330℃とした以外は実施例1と全く同様にして、ガラス基板上にITO膜、正孔注入層、発光層を順次積層した。次に、モリブデン製抵抗加熱ボートにLi用蒸着源としてLi₃Nを1 g入れ、真空チャンバー内に設置されている電子ビーム蒸着装置のハースに第2蒸着源（第2金属）としてAlを10 g入れた後、真空チャンバー内を 2×10^{-4} Paまで減圧した。減圧後、Li₃Nを入れたモリブデン製バスケットに通電してLi₃Nを850℃に加熱することにより0.15 nm/secの蒸着速度でLiを発光層上に蒸着させ、同時に、電子ビーム（加速電圧4 kV、エミッション電流340 mA）をAlに照射することにより0.6 nm/secの蒸着速度でAlを発光層上に蒸着させて、膜厚150 nmのLiAl膜からなる電子注入性電極（陰極）を得た。このようにガラス基板上にITO膜（陽極）、正孔注入層、発光層、および電子注入性電極（陰極）を設けたことにより、有機EL素子が得られた。

【0055】このようにして得られた有機EL素子における電子注入性電極（陰極）の組成を実施例1と同様に

16

して分析したところ、この電極はLiとAlの混合金属からなり、Liの割合は16原子%であることが確認された。そして、このLiの割合は、LiとAlそれぞれの蒸着速度の比（0.15 : 0.6 = 1 : 4）から算出した値に実質的に一致した。

【0056】また、得られた有機EL素子の電子注入性電極（陰極）を-の極性に、陽極（ITO膜）を+の極性にして10 Vの直流電圧（電流密度：59 mA/cm²）を印加したところ、652 cd/m²の青色発光が観測された。このときの電力変換効率は0.35 lm/Wであり、高効率であった。そして、発光を実施例1と同様に観察したところ、均一発光であることが確認された。

【0057】実施例3

まず、発光層の材料としてトリス-(8-キノリノール)アルミニウム（以下、Alq.という）を用い、このAlq.の蒸着時のモリブデン製抵抗加熱ボートの温度を315℃とした以外は実施例1と全く同様にして、ガラス基板上にITO膜、正孔注入層、発光層を順次積層した。次に、Liの蒸着速度を0.4 nm/sec、Alの蒸着速度を0.2 nm/secとした以外は実施例1と同様に膜厚150 nmのLiAl膜からなる電子注入性電極（陰極）を得た。このようにガラス基板上にITO膜（陽極）、正孔注入層、発光層、および電子注入性電極（陰極）を設けたことにより、有機EL素子が得られた。

【0058】このようにして得られた有機EL素子における電子注入性電極（陰極）の組成を実施例1と同様に分析したところ、この電極はLiとAlの混合金属からなり、Liの割合は60原子%であることが確認された。そして、このLiの割合は、LiとAlそれぞれの蒸着速度の比（0.4 : 0.2 = 2 : 1）から算出した値に実質的に一致した。

【0059】また、得られた有機EL素子の電子注入性電極（陰極）を-の極性に、陽極（ITO膜）を+の極性にして7.5 Vの直流電圧（電流密度：45 mA/cm²）を印加したところ、900 cd/m²の緑色発光が観測された。このときの電力変換効率は0.84 lm/Wであり、高効率であった。そして、発光を実施例1と同様に観察したところ、均一発光であることが確認された。

【0060】実施例4

まず、実施例2と全く同様にして、ガラス基板上にITO膜、正孔注入層、発光層を順次積層した。次に、モリブデン製抵抗加熱ボートにLi用蒸着源としてLiAl化合物を入れ、タングステン製バスケットに第2蒸着源（第2金属）としてInを1 g入れた後、真空チャンバー内を 2×10^{-4} Paまで減圧した。減圧後、Inを入れたタングステン製バスケットに通電して0.6 nm/secの蒸着速度でInを発光層上に蒸着させ、同時に、

(10)

17

LiAl化合物を入れたモリブデン製バスケットに通電してLiAl化合物を800℃に加熱することにより0.4nm/secの蒸着速度でLiを発光層上に蒸着させて、膜厚150nmのLiIn膜からなる電子注入性電極（陰極）を得た。このようにガラス基板上にITO膜（陽極）、正孔注入層、発光層、および電子注入性電極（陰極）を設けたことにより、有機EL素子が得られた。

【0061】このようにして得られた有機EL素子における電子注入性電極（陰極）の組成を実施例1と同様にして分析したところ、この電極はLiとInの混合金属からなり、Liの割合は54原子%であることが確認された。そして、このLiの割合は、LiとInそれぞれの蒸着速度の比（0.4:0.6=2:3）から算出した値に実質的に一致した。

【0062】また、得られた有機EL素子の電子注入性電極（陰極）を-の極性に、陽極（ITO膜）を+の極性にして20Vの直流電圧（電流密度:30mA/cm²）を印加したところ、200cd/m²の青色発光が観測された。このときの電力変換効率は0.14lm/Wであり、高効率であった。そして、発光を実施例1と同様にして観察したところ、均一発光であることが確認された。

【0063】実施例5

まず、実施例3と全く同様にして、ガラス基板上にITO膜、正孔注入層、発光層を順次積層した。次に、モリブデン製抵抗加熱ポートにLi用蒸着源としてLi-Cu合金を入れ、タングステン製バスケットに第2蒸着源（第2金属）としてAlを1g入れた後、真空チャンバー内を 2×10^{-4} Paまで減圧した。減圧後、Alを入れたタングステン製バスケットに通電して0.4nm/secの蒸着速度でAlを発光層上に蒸着させ、同時に、Li-Cu合金を入れたモリブデン製バスケットに通電してLi-Cu合金を800℃に加熱することにより0.2nm/secの蒸着速度でLiを発光層上に蒸着させて、膜厚150nmのLiAl膜からなる電子注入性電極（陰極）を得た。このようにガラス基板上にITO膜（陽極）、正孔注入層、発光層、および電子注入性電極（陰極）を設けたことにより、有機EL素子が得られた。

【0064】このようにして得られた有機EL素子における電子注入性電極（陰極）の組成を実施例1と同様にして分析したところ、この電極はLiとAlの混合金属からなり、Liの割合は28原子%であることが確認された。そして、このLiの割合は、LiとAlそれぞれの蒸着速度の比（0.2:0.4=1:2）に実質的に

18

一致した。

【0065】また、得られた有機EL素子の電子注入性電極（陰極）を-の極性に、陽極（ITO膜）を+の極性にして7.5Vの直流電圧（電流密度:43mA/cm²）を印加したところ、850cd/m²の緑色発光が観測された。このときの電力変換効率は0.83lm/Wであり、高効率であった。そして、発光を実施例1と同様にして観察したところ、均一発光であることが確認された。

10 【0066】比較例1

まず、実施例1と全く同様にして、ガラス基板上にITO膜、正孔注入層、発光層を順次積層した。次に、モリブデン製抵抗加熱ポートにLiAl化合物を入れ、真空チャンバー内を 2×10^{-4} Paまで減圧した。減圧後、モリブデン製バスケットに通電してLiAl化合物を800℃に加熱することにより0.15nm/secの蒸着速度でLiを発光層上に蒸着させて、膜厚150nmの陰極を得た。5分間の冷却の後に真空チャンバー内をリークして、得られた素子を大気中に取り出したところ金属光沢の電極（陰極）ができていたが、この電極は大気中でみるみるうちに光沢を失い、約15分後には白濁したものに变化してしまった。

【0067】変化後の素子に電圧を印加したが電流は全く流れず、発光もしなかった。この素子の陰極をXPSにより分析したところ、陰極全体に亘ってLiと酸素が検出され、Alは検出されなかった。さらに、Liのエネルギーシフトから、この電極（陰極）は酸化リチウムになっていることが確認された。

30 【0068】比較例2

LiAl化合物に代えてLi₃Nを用いた以外は比較例1とまったく同様にして素子を得た。5分間の冷却の後に真空チャンバー内をリークして、得られた素子を大気中に取り出したところ金属光沢の電極（陰極）ができていたが、この電極は約15分後には白濁したものに变化してしまった。

【0069】変化後の素子に電圧を印加したが電流は全く流れず、発光もしなかった。この素子の陰極をXPSにより分析したところ、この電極（陰極）は酸化リチウムになっていることが確認された。

40 【0070】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法Iによればアルカリ金属を含有する化学的安定性の高い電子注入性電極をその組成を容易に制御しつつ製造することができる。また、本発明の方法IIによれば発光効率が向上した均一発光の有機EL素子を容易に得ることができる。